

SÉRIE A, n° 3394

N° D'ORDRE :

4266

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALI-NAGHI AKHAVAN NIAKI

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUBSTITUTIONS DANS
LES APATITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON.....	<i>Président.</i>
J. BÉNARD.....	} <i>Examineurs.</i>
P. BARCHEWITZ.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, n° 3394

N° D'ORDRE :

4266

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

ALI-NAGHI AKHAVAN NIAKI

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUBSTITUTIONS DANS
LES APATITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

MM. G. CHAUDRON.....

Président.

J. BÉNARD.....

P. BARCHEWITZ.....

} *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1960

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS ...	T	Chimie physique.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	TRELLIER	T	Physique du Globe.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (S.P.C.N.).	PONCIN	T	Mécanique générale.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	QUELET	T	Chimie organique.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	JUNG	T	Pétrographie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WYART	T	Minéralogie.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	AMIEL	T	Chimie générale (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	HOCART	T	Minéralogie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
COULOMB	T	Physique du Globe.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GUINIER	T	Physique des solides.
P. DRACH	T	Zoologie.	JOST	T	Physiologie comparée.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
EPHROSSI	T	Génétique.	SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	MALAVARD	T	Aviation.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
LUCAS	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MAX MORAND	T	Enseignement de physique.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
DANJON	T	Astronomie.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PETIT	T	Biologie maritime.	CHADEFAUD	T	Botanique.
QUENBY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.G.).
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
EICHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
			EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).



PROFESSEURS (suite)

GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	BARCHWITZ		Chimie physique.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	BROSSEL		Physique atomique.
E. ROCH	T	Géologie.	BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
SCHATZMANN		Astrophysique.	CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	CASTANG		Physique générale.
ZAMANSKY	T	Mathém. générales.	CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	MOYSE		Physiologie végétale.
RIZET		Génétique.	NOIROT		Évolution des êtres organisés.
ROUTHIER		Géologie appliquée.	PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).
M ^{me} TONNELAT	T	Physique théorique.	POSSOMPES		Biologie animale (P.C.B.).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	PULLMANN		Chimie théorique.
SOUCHAY	T	Chimie générale.	TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
AIGRAIN	T	Electrotechnique.	TONNELAT		Biologie physico-chimique.
BRUSSET		Chimie minérale.	VILLE		Économétrie.
M. LEVY		Physique théorique.	WILLEMART		Chimie (P.C.B.).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DODÉ	T	Chimie.
M ^{me} HUREL-PY		Biologie végétale (P.C.B.).	FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
PIAUX		Chimie (P.C.B.).	GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides	ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles.	M ^{me} JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.).
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	ARNOULT	T	Physique (Orsay).
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).	DELANGE	T	Mécanique théorique des fluides.
J.-E. DUBOIS	T	Chimie (S.P.C.N.).	DENY	T	Mathématiques (Orsay).
LAMOTTE		Zoologie.	P. GERMAIN	T	Mathématiques (Orsay).
André MICHEL ..		Chimie (S.P.C.N.).	G. LUCAS	T	Géologie.
OLMER	T	Énergétique générale.			
ROUAULT	T	Physique générale.			

Secrétaire Général Ch. MONIER

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE ET DE MON PÈRE

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAUDRON
Membre de l'Institut

Hommage de profonde reconnaissance

Nous prions M. Georges Chaudron, Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt qu'il nous a toujours témoigné.

Nous conservons un souvenir très reconnaissant envers M. Robert Wallaeys, prématurément disparu, à qui nous devons notre initiation à la recherche pendant la première année de notre séjour au laboratoire.

Nous exprimons aussi notre vive gratitude à M. Gérard Montel, Chef de travaux de l'E. N. S. C. P., dont les conseils scientifiques et techniques nous ont été très précieux.

Nous présentons également nos vifs remerciements à Mlle Quintin, à M. M. Chatelet, Professeurs à la Faculté des Sciences, et à M. J. Talbot, Chef de travaux de l'E. N. S. C. P., qui nous ont accueilli dans leurs laboratoires et nous ont fait bénéficier de leur matériel scientifique.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SUBSTITUTIONS DANS LES APATITES (*)

Par ALI-NAGHI AKHAVAN NIAKI

INTRODUCTION

L'étude des substitutions dans le réseau des apatites a déjà fait l'objet de nombreuses recherches. On sait en effet que les différents ions qui constituent la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, peuvent être remplacés par des ions équivalents sans modification importante de sa structure hexagonale. Les apatites naturelles sont ainsi, en général, des composés complexes résultant de substitutions partielles.

La synthèse de telles apatites complexes a été réalisée en particulier par Klement (1), par Brasseur (2) (3). Récemment Merker et Wondrathek (4) ont même préparé des apatites au plomb, telles que $\text{Pb}_9\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6$ ou $\text{Pb}_9\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$, dans lesquelles les sites des ions halogène sont inoccupés.

Mais il était nécessaire pour préciser nos connaissances sur ce sujet, de préparer et d'étudier les apatites les plus simples, et d'envisager ensuite les différentes solutions solides auxquelles elles peuvent donner naissance. Wallaeys et Chaudron ont poursuivi des recherches dans ce sens (5) (6); ils ont étudié plus particulièrement les apatites calciques, dans lesquelles ils ont réalisé le remplacement par réaction dans l'état solide, des ions F^- par d'autres ions monovalents (Cl^- , Br^- , OH^-). Ils ont ainsi montré qu'il existe une miscibilité totale entre la fluor- et la chlorapatite, entre la fluor- et l'hydroxyapatite calcique. Ils ont également montré que le phosphate tricalcique hydraté $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ est une apatite lacunaire dans laquelle des ions F^- et Ca^{++} ont été remplacés par une demi-molécule d'eau (7). Enfin, Wallaeys et Henry ont préparé différentes apatites mixtes alcalino-terreuses (8).

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 24 octobre 1959 devant la Commission d'examen.

Nous nous sommes attaché à développer l'étude systématique commencée par Wallaëys et Chaudron, en nous intéressant plus spécialement aux phosphates alcalino-terreux.

Nous avons tout d'abord étudié la préparation et les propriétés des apatites strontiques et barytiques simples, en recherchant les analogies entre ces apatites et les apatites calciques correspondantes.

Nous avons ensuite envisagé les différentes solutions solides binaires que l'on peut réaliser entre ces apatites et étudié les déformations du réseau des apatites provoquées par ces substitutions. Enfin, nous nous sommes intéressé au problème de l'apatite carbonatée ; ce problème a déjà fait l'objet de nombreuses discussions entre les cristallographes ; mais il a pris un regain d'actualité à la suite de la mise au point de sa synthèse effectuée par Wallaëys (9).

Les solides que nous avons préparés ont été étudiés par diffraction des rayons X monochromatiques, suivant la méthode de Debye-Scherrer. Le montage utilisé est celui de Guinier modifié par l'aivre (10), qui consiste en l'association d'un monochromateur à lame de quartz courbée et d'une chambre de Seeman-Bohlin. Nous avons utilisé dans toutes nos mesures le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

Nous avons également suivi les réactions chimiques entre solides et étudié les composés formés à l'aide de la thermobalance de Chevenard, et de plusieurs méthodes chimiques et physico-chimiques.

Notre exposé est divisé en quatre chapitres :

Chapitre premier. — Synthèse de certaines apatites alcalino-terreuses par voie humide et étude de leurs propriétés.

Chapitre II. — Préparation des apatites alcalino-terreuses par voie sèche et étude cristallographique de ces composés.

Chapitre III. — Étude des solutions solides d'apatites alcalino-terreuses.

Chapitre IV. — Synthèse et étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

CHAPITRE PREMIER

Synthèse de certaines apatites alcalino-terreuses par voie humide, et étude de leurs propriétés.

La synthèse des apatites par voie humide retient depuis longtemps l'attention des chercheurs. En effet, les premiers essais dans ce sens ont été effectués par A. Carnot en 1893 (11). Cet auteur a montré que

les fluorures dissous peuvent être fixés par les phosphates de calcium naturels, pour donner naissance à la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. Depuis cette époque, les travaux de Jolibois et de ses collaborateurs (12), de Sanfourche (13), Herlemont, Delabre et Chaudron (14), Hendriks (15), Klement (6), Schleede, Schmidt et Kindt (16), Giesecke et Rathje (16 bis) ont mis en évidence différents modes de formation des apatites calciques précipitées, et les difficultés que l'on rencontre pour les préparer à l'état pur.

Enfin les travaux récents de Wallaëys et Chaudron (5), de Brasseur, Dallemagne et Melon (17), de Montel et Chaudron (18) ont permis de préciser les relations qui existent entre les structures et les compositions de ces phosphates.

Cependant, toutes ces recherches étaient essentiellement consacrées à l'étude des phosphates de calcium. Les autres phosphates alcalino-terreux ont été beaucoup moins étudiés : parmi les chercheurs qui se sont intéressés à ce dernier problème, on peut citer, Klement (1), Brasseur et ses collaborateurs (3), Wallaëys et Henry (8). Nous avons repris systématiquement cette question, afin de comparer les structures et les propriétés chimiques de différents phosphates alcalino-terreux dont les compositions correspondent à celles des apatites. Nous nous sommes particulièrement intéressé aux apatites strontiques et barytiques précipitées.

I. — Préparation et propriétés des apatites strontiques précipitées.

Les travaux de Wallaëys (6) ont montré que l'on peut préparer par précipitation le phosphate tricalcique hydraté $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$, et l'hydroxyapatite calcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Nous avons recherché si des méthodes de préparation analogues à celles de Wallaëys permettraient de préparer les apatites strontiques correspondantes.

1^o Préparation et étude du phosphate tristrontique hydraté précipité. — Nous avons préparé ce phosphate par la méthode de double décomposition, dans des conditions voisines de celles qui conduisent au phosphate tricalcique hydraté. Nous avons fait réagir à la température ordinaire, des solutions ammoniacales de phosphate disodique et de chlorure de strontium. Ces réactifs étaient mélangés dans les proportions stœchiométriques correspondant à l'équation suivante :



On obtient ainsi le phosphate tristrontique hydraté stœchiométrique si la précipitation a été effectuée à $pH = 9,5$ (19).

Les concentrations des réactifs et le mode opératoire sont analogues à ceux qui ont été décrits par Wallaeys dans le cas des sels de calcium (6). Après précipitation, le phosphate était lavé et séché à l'étuve à $90^{\circ}C$.

Structure du phosphate tristrontique hydraté. — Le diagramme de diffraction des rayons X montre que ce composé est une apatite (fig. 1, cliché 1).

Nous avons déterminé le paramètre a de sa maille hexagonale à l'aide des raies 31.0 et 41.0, et le paramètre c à l'aide de la raie 00.4 : ces raies ont été choisies car elles correspondent aux angles de diffraction les plus élevés dans la zone interprétable du diagramme, et conduisent ainsi aux valeurs des paramètres les plus précises. Ces raies permettent en outre d'atteindre directement les paramètres a et c , suivant la formule du système hexagonal :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad \begin{array}{l} d_{hkl} : \text{distance réticulaire mesurée.} \\ hkl : \text{indice des familles de plans.} \end{array}$$

Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

$$a = 9,78 \text{ \AA}, (*) \quad c = 7,24 \text{ \AA}.$$

Étude de la déshydratation du phosphate tristrontique hydraté. — Si l'on chauffe le phosphate tristrontique précipité sur la thermobalance, en élevant la température à la vitesse de $300^{\circ}/\text{heure}$, on obtient la courbe I (fig. 2) : on voit sur cette courbe que la déshydratation s'effectue en deux stades : entre la température ambiante et 650° , on observe un départ d'eau progressif. La proportion d'eau ainsi éliminée est mal définie : elle peut en effet varier entre 2,2 et 4,5 p. 100 du produit anhydre. Cette déshydratation est réversible ; si l'on refroidit en effet à l'air le phosphate chauffé dans ce domaine de température, on observe une rehydratation, comme le montre la courbe II (fig. 2). Cette fixation d'eau se poursuit lentement et l'on retrouve après plusieurs mois la proportion d'eau initiale : le phosphate tristrontique hydraté se comporte donc, à ce point de vue, comme le phosphate tricalcique précipité étudié par Wallaeys (6).

Entre 650° et $850^{\circ}C$, on observe une déshydratation correspondant exactement à une demi-mole d'eau pour trois moles du phosphate tristrontique anhydre.

(*) Toutes les valeurs de paramètres que nous rapportons dans notre travail sont données en Angströms vrais, tels qu'ils ont été définis par l'Union internationale de Cristallographie en 1946 (20).

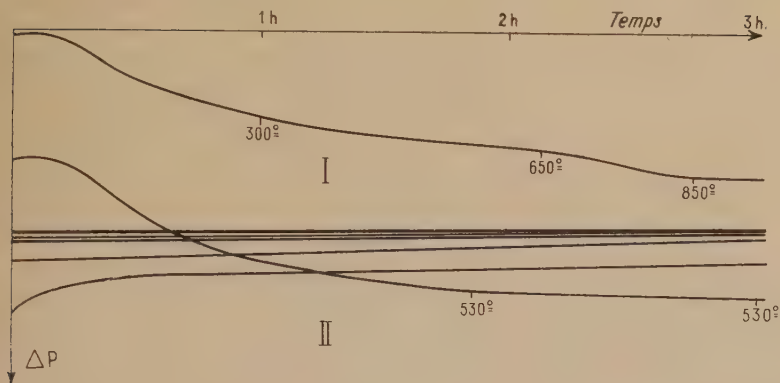


Fig. 2.

Courbe I. — Pesée continue en température croissante sur le phosphate tristrontique précipité.

Courbe II. — Déshydratation du phosphate tristrontique précipité jusqu'à 540° et rehydratation au cours de refroidissement dans l'air.

Cette deuxième étape de la déshydratation, qui se traduit par une nette anomalie sur la courbe de thermopésée, est irréversible; elle conduit à la formation du phosphate tristrontique anhydre. Ce dernier composé n'est plus une apatite, comme le montre son diagramme de rayons X (fig. 1, cliché II).

On peut donc dire que le phosphate tristrontique hydraté, comme le phosphate tricalcique correspondant, est un semi-hydrate de formule $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$. Ce résultat est en accord avec celui de Brasseur (3).

2° Étude de l'hydroxyapatite strontique précipitée. — On obtient l'hydroxyapatite strontique précipitée $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot \text{Sr}(\text{OH})_2$ lorsqu'on neutralise une solution d'acide orthophosphorique à l'aide de l'hydroxyde de strontium jusqu'à virage de la phénolphthaléine : la neutralisation doit être commencée à froid et achevée à l'ébullition, dans des conditions identiques à celles qui conduisent à l'hydroxyapatite calcique (6).

Structure et paramètres de l'hydroxyapatite strontique. Le diagramme de rayons X de l'hydroxyapatite strontique précipitée (fig. 1, cliché III) est semblable à celui du phosphate tristrontique hydraté. Mais on voit ici encore plus nettement que dans le cas des apatites calciques (6) que ces deux diagrammes ne sont pas identiques : on peut en effet remarquer en comparant les clichés I et III de la figure 1

que les raies 402 et 004 sont nettement séparées sur le diagramme du phosphate tristrontique hydraté et juxtaposées sur le diagramme de l'hydroxyapatite strontique. Les paramètres cristallographiques de ce dernier composé sont d'ailleurs nettement différents de ceux du phosphate tristrontique hydraté : on trouve en effet pour l'hydroxyapatite :

$$a = 9,76 \text{ \AA}$$

$$c = 7,27 \text{ \AA}$$

Étude du chauffage de l'hydroxyapatite strontique. Le chauffage de l'hydroxyapatite strontique précipitée, en température croissante sur la thermobalance, permet d'obtenir la courbe représentée sur la figure 3 (courbe I) : on observe une perte de poids progressive jusqu'à 1 000° C. La deuxième perte de poids que nous avons relevée sur la courbe de déshydratation du phosphate tristrontique hydraté n'existe plus.

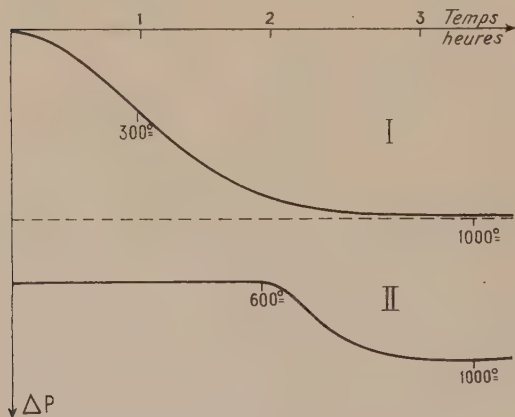


Fig. 3. — Pesées continues en température croissante.

Courbe I. — Déshydratation de l'hydroxyapatite strontique précipitée.

Courbe II. — Réaction entre l'hydroxyapatite strontique calcinée et le fluorure de strontium.

Il nous a paru important de déterminer la nature de ce produit calciné, et de vérifier en particulier s'il s'agissait encore de l'hydroxyapatite strontique, ou d'une « oxyapatite » formée par déshydratation du composé précédent. Nous avons utilisé pour cela la réaction de déplacement des ions OH^- éventuellement présents par les ions fluor ; cette réaction, mise en évidence par Wallaeys dans le cas de l'apatite calcique (8), se produit lorsqu'on chauffe entre 600° et 1 000° C un mélange d'hydroxyapatite et de fluorure de strontium. Nous avons suivi cette réaction par thermopésée (fig. 3, courbe II) : on voit qu'il se produit une perte de poids, due au dégagement de la vapeur d'eau suivant la réaction :



Nous avons vérifié que la perte de poids correspond quantitativement à cette réaction, et caractérisé la fluorapatite formée par la mesure de ses paramètres (nous étudierons ce dernier composé dans le prochain chapitre). On obtient donc bien, à 1 000° C, l'hydroxyapatite strontique.

Le diagramme de rayons X de cette apatite (fig. 1, cliché IV) est pratiquement identique à celui de l'hydroxyapatite précipitée. Mais le chauffage provoque un affinement des raies qui permet des mesures de paramètres plus précises : nous avons trouvé, de nouveau, les valeurs :

$$\begin{aligned} a &= 9,76_2 \text{ \AA} \\ c &= 7,27_6 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Notre résultat est peu différent de celui de Klement (1).

Ces valeurs sont nettement supérieures à celles de l'hydroxyapatite calcique déterminées par Wallaeys (6).

$$\begin{aligned} a &= 9,42 \text{ \AA} \\ c &= 6,87_8 \text{ \AA} \end{aligned}$$

II. — Étude de la préparation des apatites barytiques précipitées.

Nous avons constaté que les méthodes utilisées pour la synthèse des apatites calciques et strontiques précipitées ne peuvent pas être transposées à la préparation des apatites barytiques correspondantes. Nous avons donc recherché les conditions qui permettraient d'obtenir le phosphate tribarytique hydraté ou l'hydroxyapatite barytique à l'état pur. Les méthodes de préparation que nous avons retenues sont toujours la double décomposition et la neutralisation. Il nous est apparu que la composition des précipités pourrait être modifiée en faisant varier le pH du milieu réactionnel, ou la température de la réaction, et nous avons particulièrement étudié l'action de ces deux facteurs.

1° Étude des composés obtenus par double décomposition. — La double décomposition entre le phosphate disodique et le chlorure de baryum, dans des conditions identiques à celles qui conduisent aux phosphates tricalcique et tristrontique hydratés (6) (19) (pH = 9,5, température ordinaire), donne naissance à un phosphate de baryum de structure apatitique (fig. 4, cliché I). Mais le chauffage de ce précipité à 1 000° montre qu'il contient en réalité du phosphate tribarytique hydraté et de l'hydroxyapatite barytique : le produit chauffé à 1 000° C renferme en effet un mélange de phosphate tribarytique anhydre

et d'hydroxyapatite que l'on distingue aisément sur le diagramme de rayons X (fig. 4, clichés II et III).

Si l'on fait varier la température de réaction en maintenant le pH à 9,5, on observe qu'une élévation de température provoque une diminution de la proportion de phosphate tribarytique hydraté dans le précipité : ainsi, le phosphate formé à $0^{\circ}C$ contient environ 35 p. 100 de phosphate tribarytique hydraté, tandis que si l'on effectue la réaction à l'ébullition, le précipité ne contient plus de phosphate tribarytique. Mais on assiste alors à la formation d'un autre composé, la chlorapatite barytique, due à la réaction entre le phosphate et le chlorure de baryum. Cette apatite peut être identifiée par la mesure de ses paramètres (fig. 4, cliché IV). La chlorapatite possède en effet des paramètres cristallographiques nettement différents de ceux de l'hydroxyapatite, comme nous le verrons dans le prochain chapitre. Après un chauffage de $1\,000^{\circ}C$ le diagramme de rayons X de cette apatite s'est affiné, sans déplacement des raies, et correspond à celui de la chlorapatite obtenue par réaction dans l'état solide. La formation d'une chlorapatite précipitée dans ces conditions avait été signalée par H. Brasseur dans le cas de l'apatite calcique.

Si l'on fait maintenant varier le pH de la solution de phosphate disodique initiale à l'aide d'ammoniaque, en maintenant la température de réaction aux environs de $15^{\circ}C$, on constate qu'une élévation de pH provoque une légère augmentation de la proportion de phosphate tribarytique hydraté dans le précipité. Aux pH supérieurs, que l'on atteint en remplaçant l'ammoniaque par de la soude, la proportion de phosphate tribarytique hydraté n'augmente pratiquement pas, mais on observe l'apparition, dans le précipité, d'une faible quantité de phosphate tribarytique anhydre.

Les proportions de phosphate tribarytique hydraté et d'hydroxyapatite dans les précipités, ont été déterminées par thermopésée : la méthode utilisée a été décrite dans une publication antérieure (21). Nous avons d'ailleurs pu déterminer également de cette façon que le phosphate tribarytique hydraté est un semi-hydrate $[Ba_3(PO_4)_2]_3 \cdot 1/2 H_2O$, comme les autres phosphates alcalino-terreux correspondants (21).

2^o Étude des composés obtenus par neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte. — La neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte, dans des conditions analogues à celles qui permettent d'obtenir les hydroxyapatites calcique et strontique, ne donne pas naissance à l'hydroxyapatite barytique. On obtient le phosphate tribarytique anhydre, que la neutralisation ait été effectuée à la température ordinaire ou à l'ébullition.

CONCLUSION. — Nous avons montré que les méthodes utilisées pour la préparation du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxyapatite calcique conviennent également pour la préparation des apatites strontiques correspondantes.

Le phosphate tristrontique hydraté est un semi-hydrate $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$, analogue au phosphate tricalcique hydraté : c'est une apatite, et la détermination précise de ses paramètres permet de montrer, encore plus nettement que dans le cas des apatites de calcium, que c'est un composé différent de l'hydroxyapatite strontique.

L'hydroxyapatite strontique, de son côté, a des propriétés chimiques analogues à celles de l'hydroxyapatite calcique.

Le phosphate tribarytique hydraté et l'hydroxyapatite barytique ne peuvent pas être préparés à l'état pur à l'aide des méthodes que nous avons utilisées. Mais on peut obtenir le phosphate tribarytique anhydre par précipitation ; la formation d'une telle phase n'a pas lieu avec les sels de calcium et de strontium purs. Andres (22), Hayek et Newesely (23) ont cependant montré que le phosphate tricalcique anhydre peut se former par précipitation en présence de certaines impuretés, comme les ions magnésium, manganèse et fer bivalents.

Ces résultats montrent que la nature des cations peut avoir une action déterminante sur la nature des phosphates formés.

CHAPITRE II

Préparation des apatites alcalino-terreuses par voie sèche et étude cristallographique de ces composés.

On connaît actuellement plusieurs réactions par voie sèche qui conduisent à la synthèse de la fluorapatite : les premiers résultats dans ce domaine ont été obtenus par Sainte-Claire Deville (24), puis par Ditte (25), Nacken (26), Hendricks, Jefferson et Mosley (15), Brasseur et Dallemagne (2). La réaction utilisée par ces auteurs est une réaction d'addition, représentée par l'équation (III) :



Wallaëys et Chaudron ont montré que cette apatite se forme également par action du fluorure de calcium sur le phosphate tricalcique hydraté, ou sur l'hydroxyapatite (6). Enfin, Montel et Chaudron ont préparé

la fluorapatite en faisant réagir le fluorure de calcium sur le pyro, le métaphosphate de calcium ou l'anhydride phosphorique (27).

La réaction III est assurément la plus simple : Wallaëys l'a utilisée pour préparer la chlor- et la bromapatite calcique (6).

Nous avons recherché si cette réaction pouvait également conduire à la synthèse des halogénoapatites strontiques et barytiques dont nous nous proposons d'étudier la structure.

I. — Préparation et étude des fluorapatites alcalino-terreuses.

Les fluorapatites strontique et barytique $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ et $\text{Ba}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ se préparent par chauffage, au-dessus de 600° , de mélanges de phosphates tristrontique ou tribarytique anhydre avec le fluorure correspondant (28). La réaction est terminée après une heure de chauffage, si l'on a pris soin de mélanger intimement les réactifs.

Les diagrammes de rayons X des fluorapatites calcique, strontique et barytique se trouvent sur la figure 5.

On voit sur cette figure que le remplacement du calcium par le strontium ou le baryum provoque une modification importante des paramètres de la maille hexagonale de l'apatite. Voir tableau I, page 68 et tableau III, page 71.

II. — Préparation des chlor- et bromapatites alcalino-terreuses.

La préparation de ces apatites présente certaines difficultés : on sait en effet que les chlorures, ou les bromures alcalino-terreux s'hydrolysent si on les chauffe en présence de vapeur d'eau. La tension de vapeur d'eau atmosphérique est suffisante pour provoquer cette hydrolyse. En outre, ces halogénures sont hygroscopiques et absorbent une quantité d'eau importante lorsqu'on les mélange à l'air, aux phosphates. Nous avons donc mis au point un mode de chauffage tel que cette eau soit éliminée avant qu'elle ne puisse provoquer une hydrolyse.

Nous avons chauffé les mélanges dans un tube sous vide primaire contenant de l'anhydride phosphorique, ou dans un courant d'azote soigneusement desséché. Le chauffage était réalisé en trois étapes : une élévation de la température à la vitesse de $200^\circ/\text{heure}$ jusqu'à 320° , suivie d'un palier de deux heures à cette température nous a permis d'éliminer la plus grande partie de l'eau sans provoquer d'hydrolyse (29). Après une nouvelle élévation de température, suivie d'un nouveau palier de deux heures à 600° , nous achevons la réaction par un chauffage de deux heures à 900° . Le produit était ensuite refroidi jusqu'à la température ordinaire en atmosphère déshydratée.

Nous avons vérifié que nos apatites ne contenaient pas d'ions OH^- dus à une éventuelle hydrolyse, en les soumettant à la spectrographie infrarouge : aucun des composés que nous avons étudiés ne présentait la bande d'absorption caractéristique de ce groupement.

Nous présentons dans la figure 6 les diagrammes de rayons X des chlorapatites strontique et barytique. Voir tableaux I et III, pages 68 et 71.

Si l'on compare ces valeurs aux paramètres des fluorapatites correspondantes (tableau I), on voit que le remplacement des ions fluor par des ions chlore provoque une augmentation du paramètre a et une diminution du paramètre c . Ce comportement curieux de la maille des apatites avait été mis en évidence par Wallaëys dans le cas des apatites calciques (6). Nous reviendrons sur ce point dans le prochain chapitre.

Les bromapatites strontique et barytique se préparent dans les mêmes conditions que les chlorapatites correspondantes. On voit leurs diagrammes sur la figure 7. Leurs paramètres cristallographiques sont indiqués dans les tableaux I et III, pages 71 et 68. On peut remarquer que la variation des paramètres c est beaucoup plus faible lorsqu'on remplace le chlore par le brome, que lorsqu'on remplace le fluor par le chlore. On voit en particulier, que les paramètres c , de la chlorapatite et de la bromapatite strontique sont identiques. Les apatites barytiques se comportent de la même façon.

CONCLUSION. — La mesure des paramètres des différentes apatites alcalino-terreuses montre que les mailles se déforment de façons différentes suivant que l'on remplace un cation par un cation plus volumineux ou un ion halogène par un autre anion plus volumineux. Nous avons déduit de cette observation qu'une étude des déformations de la maille des apatites aux cours des différentes substitutions pourrait permettre de préciser leurs structures. Nous avons donc étudié systématiquement les solutions solides d'apatites : nous exposons cette étude dans le prochain chapitre.

CHAPITRE III

Étude des solutions solides d'apatites alcalino-terreuses.

On sait que l'on peut remplacer, dans le réseau de la fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, les ions Ca^{++} par d'autres cations (Sr^{++} , Ba^{++} , Pb^{++} , Mg^{++} ...) et les ions F^- par d'autres anions (Cl^- , Br^- , OH^- ...).

La structure hexagonale de l'apatite n'est pas altérée par ces rem-

placements. Ainsi, les apatites naturelles possèdent, en général, des compositions complexes résultant de substitutions partielles. Il en résulte que les paramètres cristallographiques de ces apatites varient suivant leur origine.

Nous nous sommes proposé d'effectuer une étude systématique de ces substitutions.

Les premières recherches dans ce sens ont été réalisées par Wallaeys qui a étudié les solutions solides entre la fluor- et la chlorapatite calcique et entre la fluor- et l'hydroxyapatite calcique (6).

Nous avons généralisé cette étude à l'ensemble des apatites alcalino-terreuses. Nous avons préparé pour cela des solutions solides binaires en chauffant des mélanges d'apatites. Ces préparations nécessitent certaines précautions : il faut tout d'abord respecter les conditions de chauffage que nous avons déjà précisées toutes les fois qu'interviennent les ions Cl^- et Br^- , car les apatites chlorées et bromées s'hydrolysent sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique à haute température (6). En outre nous avons constaté que la formation de solutions solides renfermant deux cations différents ne peut avoir lieu qu'en présence d'une faible proportion d'halogénures alcalino-terreux ; ainsi la préparation d'une fluorapatite calcostrontique à partir des fluorapatites calcique et strontique, nécessite la présence d'environ 2 p. 100 de fluorures de calcium et de strontium. Au contraire, il est possible de préparer les solutions solides renfermant deux ions halogènes différents sans faire intervenir un excès d'halogénure : ainsi le chauffage d'un mélange de fluorapatite et de chlorapatite calcique pures donne naissance à la solution solide.

Nous exposerons successivement :

1° une étude des solutions solides contenant le même ion halogène, et deux cations alcalino-terreux différents ;

2° une étude des solutions solides renfermant le même cation, et deux ions halogènes différents ;

3° une discussion de l'ensemble de nos résultats.

I. — Étude des solutions solides d'apatites contenant le même ion halogène et deux cations alcalino-terreux.

Nous avons envisagé tous les systèmes binaires de fluorapatites, de chlorapatites et de bromapatites alcalino-terreuses. Cela nous a conduit à étudier les solutions solides entre les fluorapatites calcique et strontique, strontique et barytique, calcique et barytique, puis les systèmes analogues de chlorapatites et de bromapatites.

1^o Étude des solutions solides de fluorapatites. — Nous avons préparé ces solutions solides en chauffant à 1 000°, pendant trois heures, des mélanges contenant respectivement 25 p. 100, 50 p. 100 et 75 p. 100 en moles de chacune des apatites pures. Nous avons obtenu ainsi des solutions solides dont les diagrammes des rayons X évoluent entre ceux des apatites initiales.

On voit sur la figure 8 qu'il existe une miscibilité complète entre les fluorapatites calcique et strontique et l'on retrouve le même phénomène avec les fluorapatites strontique et barytique (28).

Les paramètres varient de façon linéaire en fonction des compositions des solutions solides, comme on le voit par exemple sur la figure 9 qui correspond aux apatites calco-strontiques. La loi de Vegard est donc applicable à ce type de substitution dans les apatites (28).

Le système fluorapatite calcique fluorapatite barytique présente, de son côté, une zone de non-miscibilité : on voit, en effet, sur le cliché II de la figure 10, que le chauffage d'un mélange contenant 25 p. 100 d'apatite barytique conduit à un mélange de deux solutions solides. Il en est de même quand le système contient 50 p. 100 d'apatite barytique. On obtient au contraire une phase unique quand le système renferme 75 p. 100 d'apatite barytique (cliché IV, fig. 10).

Afin de déterminer les limites de la zone de non-miscibilité, nous avons procédé par interpolation :

Si l'on porte, en effet, sur un graphique, les valeurs des paramètres a , des solutions solides en fonction de leurs compositions (fig. 11, courbe I), on constate que les points expérimentaux relatifs aux apatites calcique et barytique pures, et à la solution solide contenant 75 p. 100 de baryum, sont situés sur une même droite. Nous avons donc admis que la loi de Vegard était respectée malgré l'existence d'une zone de non-miscibilité : la mesure des paramètres a des solutions solides limites obtenues dans le domaine biphasé nous a alors permis de déterminer leurs compositions : celles-ci correspondent à des teneurs en baryum de 6 et 64 atomes p. 100. Nous avons vérifié ces derniers chiffres en réalisant ces solutions solides limites et en mesurant leurs paramètres : les phases obtenues étaient bien homogènes, et leurs paramètres étaient égaux à ceux que nous avions prévus.

On peut remarquer, sur la figure 11, courbe II, que les paramètres c de ces solutions solides varient suivant deux lois différentes de part et d'autre du domaine biphasé. Nous préciserons ce point au cours de notre discussion sur l'ensemble de nos résultats.

2^o Étude des solutions solides de chlorapatites. — Ces solutions solides ont été étudiées comme les fluorapatites alcalino-terreuses, en prenant les précautions déjà indiquées pour leurs préparations. Les diagrammes des rayons X des solutions solides calco-strontiques, (fig. 12) et strontio-barytique évoluent entre ceux des apatites pures :

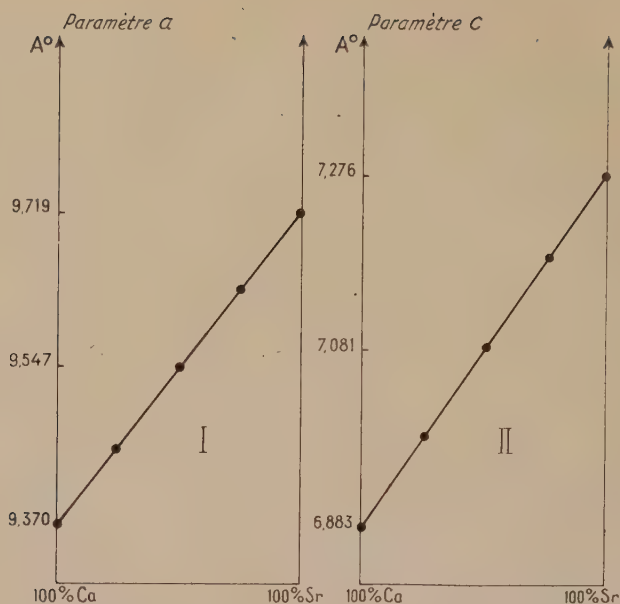


Fig. 9. — Variation des paramètres *a* et *c* des fluorapatites strontiques en fonction de leurs compositions.

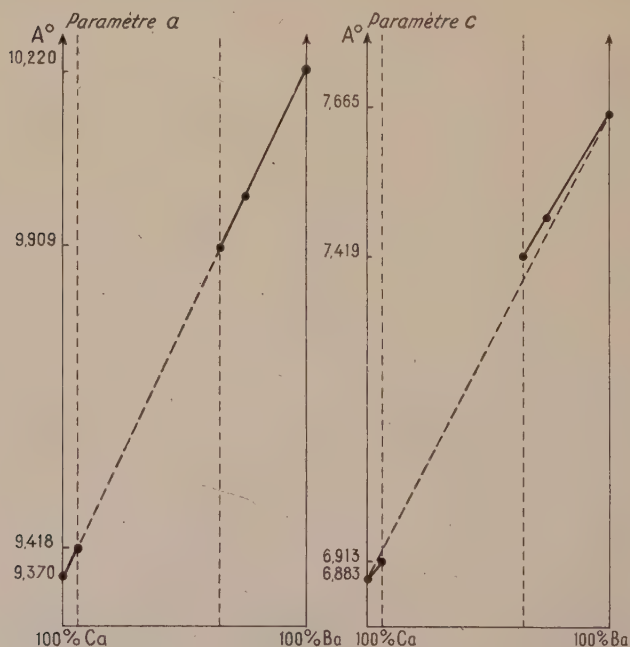


Fig. 11. — Variation des paramètres *a* et *c* des fluorapatites calco-barytiques en fonction de leurs compositions.

il existe une miscibilité totale entre les chlorapatites calcique et strontique d'une part, strontique et barytique d'autre part. Nous avons porté sur les tableaux V et VI les paramètres correspondant aux différentes solutions solides préparées.

On constate par la méthode graphique que les paramètres a et c de ces solutions solides varient suivant la loi de Vegard comme les fluorapatites. On observe également une lacune de miscibilité entre les chlorapatites calcique et barytique. La méthode que nous avons précédemment décrite nous a permis de déterminer les limites de domaine biphasé ; elles correspondent respectivement à des teneurs de 8 et 61 p. 100 atomes de baryum. La variation des paramètres a et c de ces solutions solides est semblable à celle que nous avons remarquée avec les fluorapatites calco-barytiques.

3° Étude des solutions solides de bromapatites. — Il existe également une miscibilité complète entre les bromapatites calcique et strontique, et entre les bromapatites strontique et barytique.

Le système bromapatite calcique-bromapatite barytique présente de son côté une zone de non-miscibilité comprise entre 8 et 61 p. 100 atomes de baryum, identique à celle que nous avons trouvée pour les chlorapatites.

Les variations des paramètres a et c de ces solutions solides, en fonction de leurs compositions, sont semblables à celles que nous avons trouvées dans les autres systèmes.

II. — Étude des solutions solides entre les apatites renfermant le même cation alcalino-terreux et des ions halogènes différents.

Nous avons déjà signalé que les solutions solides entre apatites calciques ont été étudiées par Wallaëys (6). Nous nous sommes donc intéressé plus spécialement aux solutions solides entre apatites strontiques et entre apatites barytiques.

1° Solutions solides entre les apatites strontiques. — Nous avons préparé et étudié les solutions solides fluor-chlorapatite, chlor-bromapatite et fluor-bromapatite.

a) Solutions solides fluor-chlorapatite strontique. — Ces solutions solides ont été obtenues en chauffant à 1 000° des mélanges contenant respectivement 25 p. 100, 50 p. 100 et 75 p. 100 de la fluorapatite strontique. Les diagrammes de diffraction de rayons X montrent qu'il existe une miscibilité totale entre ces deux apatites (fig. 13).

Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques des solutions solides.

La courbe I de la figure 14 montre que la variation des paramètres a , en fonction de la composition des apatites mixtes est linéaire. Le paramètre c au contraire varie suivant une courbe (courbe II). Ce dernier résultat correspond à celui qu'a obtenu Wallaeys dans le cas des apatites calciques (6).

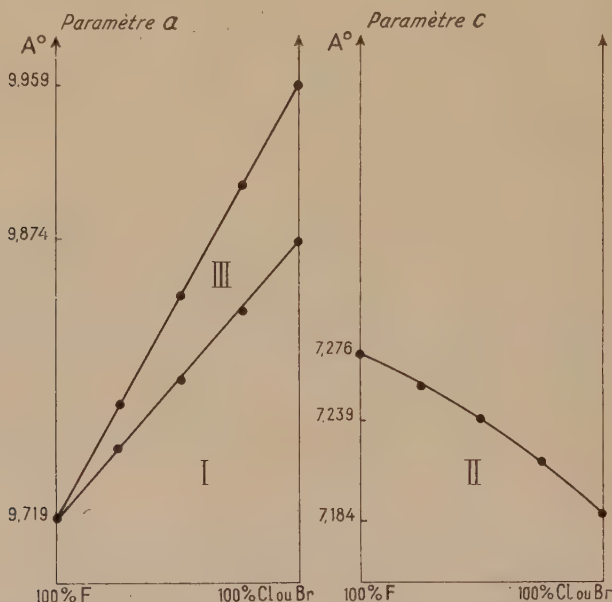


Fig. 14. — Variation de paramètres a et c des fluor-chlore et fluor-bromapatites strontique en fonction de leurs compositions.

b) Solutions solides chlor-bromapatites strontiques. — Si l'on se reporte aux résultats indiqués (p. 71 et 73, tableaux III et V) on peut constater que les paramètres a des chlor- et bromapatites strontiques sont voisins et que leurs paramètres c sont identiques. Nous nous sommes donc limité à vérifier qualitativement qu'il existe une miscibilité complète entre ces deux apatites.

c) Solutions solides fluor-bromapatites strontiques. — On observe ici également une miscibilité totale. Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques des solutions solides contenant 25, 50, 75 p. 100 en moles de chaque constituant.

On voit sur la figure 14 que les paramètres a varient de façon linéaire

(courbe III), et que la courbe de variation des paramètres c coïncide avec celle que nous avons trouvée pour les mixtes fluor-chlorapatite (fig. 14, courbe II).

2° Solutions solides entre les apatites barytiques. — Nous avons constaté que toutes les apatites barytiques sont miscibles entre elles, en toutes proportions. Cependant l'existence d'une faible différence entre les paramètres de ces apatites (voir pages 68 et 71, tableaux I et III) ne permet pas de préciser aisément leurs variations au cours des substitutions; nous nous sommes donc borné à déterminer les paramètres de la solution solide fluor-bromapatite contenant 50 p. 100 de chacun des constituants.

On voit sur ce tableau que les valeurs des paramètres de cette solution solide sont sensiblement égales à la moyenne des valeurs correspondant aux constituants initiaux.

Cette étude des solutions solides entre apatites renfermant deux ions halogènes différents montre donc qu'elles sont miscibles en toutes proportions : leurs paramètres a varient bien suivant la loi de Vegard, mais leurs paramètres c s'en écartent sensiblement. On observe en outre généralement que le remplacement des ions halogènes par un autre plus volumineux provoque une diminution du paramètre c . Mais cette diminution n'est plus sensible dans le cas des systèmes chlor-bromapatite strontique et chlor-bromapatite barytique.

Nous allons maintenant discuter l'ensemble des résultats obtenus au cours des substitutions, et nous efforcer de préciser les modes de déformation de la maille des apatites.

III. — Discussion.

Nous nous sommes proposé d'interpréter les variations des paramètres a et c des apatites, au cours des substitutions, en tenant compte des dimensions respectives des cations et des ions halogènes qui constituent le réseau.

Nous allons envisager successivement les déformations parallèles et perpendiculaires aux plans de base 00.1.

1° Variations du paramètre a . — Les valeurs des paramètres a des différentes apatites halogénées que nous avons préparées sont rassemblées sur le tableau I.

TABLEAU I

	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba
Fluorapatites . . .	9,370	0,349	9,719	0,501	10,220
Δ	0,259	—	0,155	—	0,055
Chlorapatites . . .	9,629	0,245	9,874	0,401	10,275
Δ	0,085	—	0,085	—	0,065
Bromapatites . . .	9,714	0,245	9,959	0,381	10,340

On y trouve sur une ligne horizontale les paramètres des apatites contenant le même ion halogène : si l'on établit la loi de variation de ces paramètres en fonction des rayons des cations correspondants, on observe dans tous les cas une loi linéaire (fig. 15, courbes I, II et III).

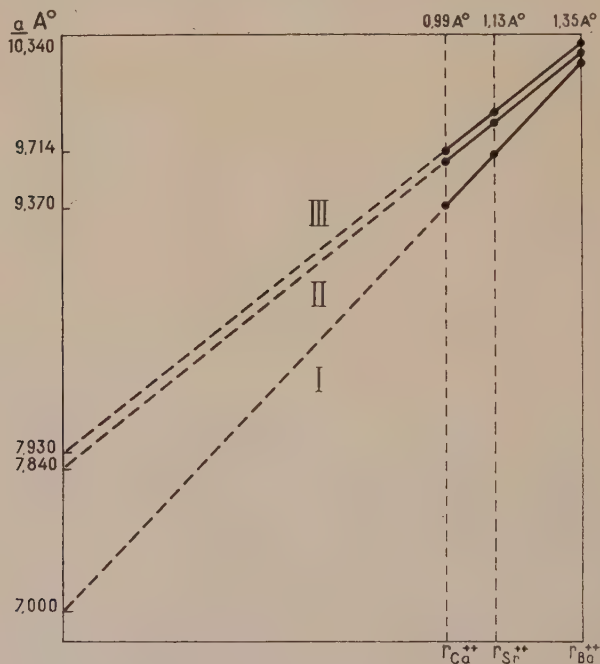


Fig. 15. — Variation des paramètres a d'apatites en fonction du rayon des cations.

Courbe I. — Fluorapatites.

Courbe II. — Chlorapatites.

Courbe III. — Bromapatites.

Cette loi peut être représentée par une formule de la forme :

$$a = kr_{\text{Me}}^{++} + m$$

a : paramètre de l'apatite,

r_{Me}^{++} : rayon du cation.

Les valeurs de k et de m dépendent de la nature de l'ion halogène, comme le montre le tableau II.

TABLEAU II

	k	m
Fluorapatites	2,39	7
Chlorapatites	1,80	7,84
Bromapatites	1,79	7,93

On voit sur ce tableau que les fluorapatites se distinguent nettement des autres. Mais il est admis, depuis les travaux de Hendriks, Jefferson et Mosley (15) que les ions chlore ne sont pas situés aux mêmes emplacements que les ions fluor : ils se trouvent en effet environ à mi-chemin entre les positions de ces derniers (fig. 16).

On conçoit que, dans ces conditions, les mailles de la fluor- et de la chlorapatite se déforment de façons différentes lorsque l'on remplace un cation par un autre plus volumineux. Nos résultats montrent en outre que les ions brome occupent probablement des positions analogues à celles des ions chlore ; cela pourrait rendre compte en effet de l'égalité des coefficients k pour la chlor- et la bromapatite. Le calcul montre d'ailleurs que les ions Cl^- et Br^- ne peuvent pas occuper les mêmes sites que les ions F^- dans les apatites strontique et barytique ; les ions F^- sont en effet entourés par trois ions alcalino-terreux situés dans le même plan, et la place disponible dans ce plan est insuffisante pour y placer des ions plus volumineux que F^- (fig. 16).

Cette étude des apatites simples montre donc que les paramètres a sont fonctions linéaires des rayons des cations. Nous avons recherché si cette relation est également valable pour les solutions solides (30).

Il est possible de définir, par chaque solution solide, un rayon ionique r des cations donné par la formule :

$$r = \frac{(A^{++})r_{A^{++}} + (B^{++})r_{B^{++}}}{(A^{++}) + (B^{++})}$$

(A^{++}) : concentration en ions A^{++} dans la solution solide,

(B^{++}) : concentration en ions B^{++} dans la solution solide,

$r_{A^{++}}$ et $r_{B^{++}}$ rayons des ions A^{++} et B^{++} .

Cette relation permet d'assimiler le réseau de la solution solide à celui d'une apatite contenant un seul cation de rayon r . On trouve également de cette façon, une relation linéaire entre les paramètres a , des solutions solides et les rayons r (fig. 17). Cela permet de comprendre que les paramètres a , des apatites mixtes Ca-Ba varient suivant la loi de Vegard, en dépit de l'existence d'une lacune de miscibilité : le rayon ionique moyen des cations est en effet le seul facteur qui agisse apparemment sur a , pour un ion halogène donné.

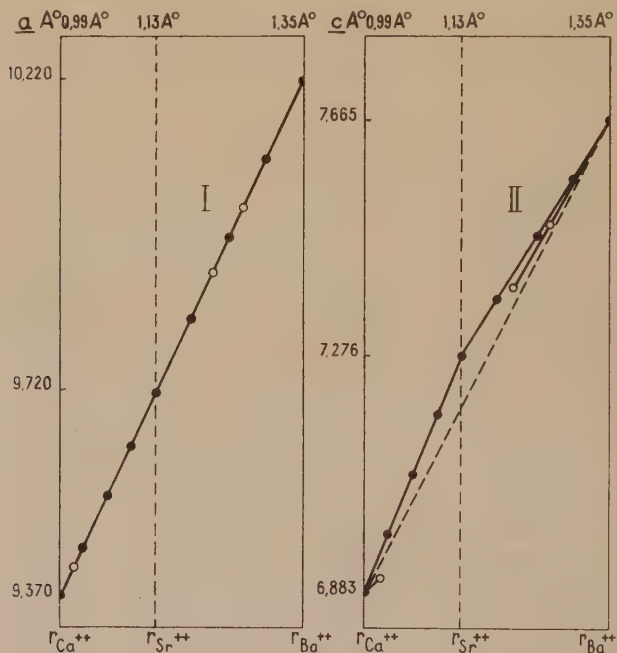


Fig. 17. — Variation des paramètres a et c des fluorapatites calco-strontique strontio-barytique et calco-barytique en fonction du rayon des ions alcalino-terreux.

- (●) Fluorapatites mixtes Ca-Sr et Sr-Ba.
(○) Fluorapatites mixtes Ca-Ba.

Si l'on se reporte maintenant, à nouveau, au tableau I, p. 68, on trouve sur une même colonne, les valeurs des paramètres a des apatites renfermant deux ions halogènes différents. On voit que le paramètre a des apatites est peu sensible aux dimensions des ions halogènes ; lorsque l'on y remplace en effet le fluor par le brome, le diamètre des ions halogènes varie de 1,26 Å ($d_{F^-} = 2,66$ Å, $d_{Br^-} = 3,92$ Å),

et le paramètre a ne varie que de 0,34 Å pour les apatites calciques et de 0,12 Å pour les apatites barytiques. Cette observation est en accord avec l'opinion de Beevers et McIntyre (31) suivant laquelle la stabilité des apatites est due essentiellement à l'assemblage des cations et des groupements PO_4^{--} : les ions halogènes trouvent leurs places dans l'axe des canaux qui traversent le réseau en ne provoquant qu'une faible déformation parallèlement aux plans de base. Il n'existe d'ailleurs généralement pas de relation linéaire entre les valeurs des paramètres a et les rayons des ions halogènes.

2° Variations du paramètre c . — Les valeurs des paramètres c des différentes apatites alcalino-terreuses que nous avons préparées sont rassemblées sur le tableau III.

Les paramètres des apatites contenant le même cation, figurent sur une même colonne : on voit que ces paramètres diminuent lorsque le rayon de l'ion halogène augmente. Mais cette diminution est limitée : en effet les paramètres c de la chlor- et de la bromapatite strontique sont identiques, ainsi que ceux des apatites barytiques correspondantes.

TABLEAU III

	Ca	Δ	Sr	Δ	Ba
Fluorapatite.	6,88 ₃	0,39 ₃	7,27 ₆	0,38 ₉	7,66 ₅
Δ	0,10 ₇	—	0,09 ₂	—	0,018
Chlorapatite.	6,77 ₆	0,40 ₈	7,18 ₄	0,46 ₃	7,64 ₇
Δ	0,01 ₈	—	0,00 ₀	—	0,00 ₁
Bromapatite.	6,75 ₈	0,42 ₆	7,18 ₄	0,46 ₄	7,64 ₈

Nous avons cherché à interpréter ce comportement curieux des mailles d'apatites, en considérant les rayons des ions Cl^- ou Br^- . Nous avons vu que ces ions sont situés entre deux plans distants de $\frac{1}{2}c$, occupés en particulier par des ions Ca^{++} qui sont liés aux halogènes. Mais la distance entre ces plans est en général inférieure au diamètre de l'ion halogène (tableau IV).

TABLEAU IV

	Chlor- apatite Ca	Cl. A. Sr	Cl. A. Ba	Brom- apatite Ca	Br. A. Sr	Br. A. Ba
Distance C/2 . .	3,39 Å	3,59	3,82	3,38	3,59	3,82
Diamètre Cl ⁻ . .	3,62	3,62	3,62	—	—	—
Diamètre Br ⁻ . .	—	—	—	3,92	3,92	3,92

Nous pensons qu'il est donc nécessaire de faire intervenir une polarisation importante des ions halogènes pour les placer dans la maille.

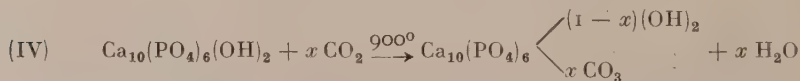
Ce facteur ne détermine pas, à lui seul la valeur minimum du paramètre c : celui-ci est en effet fonction des dimensions des ions alcalino-terreux (tableau III). Mais il n'existe pas de relation linéaire entre ces valeurs minima, et les rayons des cations. On ne trouve d'ailleurs pas non plus de relation linéaire entre les paramètres c et les rayons des cations des apatites renfermant un ion halogène donné. Dans ce cas cependant, le paramètre c augmente avec le rayon du cation.

La déformation des mailles des apatites perpendiculairement aux plans de base apparaît donc comme un phénomène complexe : lorsque l'on remplace en effet un ion par un autre plus volumineux, on peut assister à une augmentation ou à une diminution du paramètre c , et il est possible qu'en général ces deux déformations interviennent simultanément. On conçoit que, dans ces conditions, l'existence d'une lacune de miscibilité dans le système apatite calcique-apatite barytique provoque une discontinuité dans la courbe de variation du paramètre c .

CHAPITRE IV

Synthèse et étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

On sait que l'apatite carbonatée peut être obtenue par action du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite vers 900°. Cette méthode, imaginée par Wallaeys (9), lui a permis de préparer une apatite calcique carbonatée. Il n'a pu remplacer, dans ces conditions, que 60 p. 100 des ions hydroxyle par des ions CO₃⁻⁻, suivant l'équation (IV) :



Mais notre étude des apatites alcalino-terreuses nous a montré que le remplacement des ions F⁻ par les ions Cl⁻ ou Br⁻, provoque une

déformation des mailles cristallines des apatites strontiques ou barytiques beaucoup plus faible que celle des apatites calciques. Nous avons pensé que ces premières apatites pourraient donc mieux fixer que les apatites calciques des ions aussi volumineux que les ions CO_3^{--} , et nous avons cherché à vérifier cette hypothèse. Nous avons soumis pour cela l'hydroxyapatite strontique $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ à l'action du gaz carbonique sec sous la pression atmosphérique (32). On voit sur la figure 18 (courbe I, la courbe de thermopesée obtenue au cours de ce chauffage : cette courbe

traduit une augmentation de poids de l'apatite. Afin de rechercher le mécanisme de la réaction observée nous avons réalisé cette dernière dans un tube laboratoire placé dans un four et parcouru par un courant de gaz carbonique préalablement desséché (*). A la

sortie, le gaz carbonique passait dans des tubes absorbeurs tarés contenant du perchlorate de magnésium ; nous pouvions ainsi doser la vapeur d'eau éventuellement dégagée au cours de la réaction.

Nous avons pris soin, d'autre part, de peser les nacelles contenant l'apatite avant et après le traitement ; il nous était ainsi possible de connaître, au cours d'un essai, le gain de poids dû à la fixation du gaz carbonique, et la quantité d'eau dégagée au cours de la réaction. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau V.

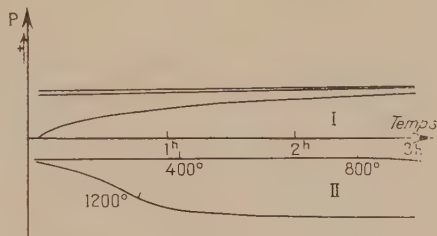


Fig. 18.

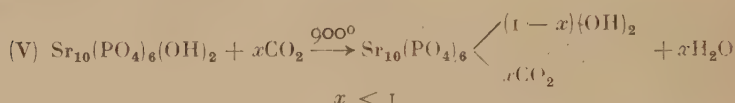
TABLEAU V

Poids de l'hydroxy- apatite Sr	Poids de CO_2 fixé		Poids d'eau dégagée	
	Valeur expérimentale (mg)	Valeur calculée (mg)	Valeur expérimentale (mg) (1)	Valeur calculée (mg)
1,5 g	39,6	39,6	16	16,2
1 g	26,4	26,4	10,5	10,8

(1) Ces valeurs ont été obtenues après avoir déduit la quantité d'eau correspondant à l'essai à blanc.

(*) Le montage utilisé dans ces essais a été décrit dans une autre publication (21) (21 bis).

Ces résultats peuvent être interprétés à l'aide de l'équation suivante :



Dans nos essais, le coefficient x indiqué dans l'équation a atteint 0,9. Si l'on adopte en effet cette valeur, on peut calculer la quantité de gaz dégagée au cours de la substitution : les résultats ainsi obtenus sont portés dans le tableau V (colonne : valeurs calculées). On constate un accord satisfaisant entre ces valeurs et les résultats expérimentaux.

On voit donc que la proportion d'ions OH^- remplacée par des ions CO_3^{--} dans l'hydroxyapatite strontique est nettement supérieure à la proportion observée avec l'apatite calcique correspondante (90 p. 100 au lieu de 60 p. 100).

Cette substitution provoque comme dans le cas de l'apatite calcique, une modification des dimensions de la maille. Cette modification est mise en évidence par les diagrammes de diffraction de rayons X que l'on voit sur la figure 19 (clichés I et II).

La détermination des paramètres cristallographiques de l'apatite contenant 0,9 mole de CO_2 nous conduit aux valeurs suivantes :

$$a = 9,88 \text{ \AA}, \quad c = 7,24 \text{ \AA}.$$

On assiste à une augmentation du paramètre a et à une légère diminution du paramètre c de l'hydroxyapatite strontique au cours de la réaction (les paramètres de l'hydroxyapatite sont en effet : $a = 9,76_2 \text{ \AA}$, $c = 7,27_6 \text{ \AA}$) (19).

Cette déformation est donc comparable à celle que l'on observe lorsque l'on remplace dans le réseau de l'apatite un ion halogène par un autre plus volumineux ; on peut en outre constater que les paramètres cristallographiques de l'apatite strontique carbonatée sont très voisins de ceux de la bromapatite correspondante : on voit donc que les ions CO_3^{--} , comme les ions Cl^- ou Br^- , peuvent être introduits dans le réseau de l'apatite strontique sans déformation importante de la maille.

Enfin, on sait que les sites occupés par les ions halogènes se trouvent sur des axes ternaires hélicoïdaux : ces axes peuvent servir d'axe de symétrie aux groupements CO_3^{--} . Les données cristallographiques ne semblent donc pas s'opposer à l'existence de groupements CO_3^{--} dans les sites des ions halogènes.

Étude des propriétés de l'apatite strontique carbonatée.

Nous avons étudié d'une part, la stabilité de l'apatite strontique carbonatée à haute température, et d'autre part la réaction de ce composé avec le fluorure de strontium à l'état solide.

1^o Action de la chaleur. — Nous avons chauffé une quantité connue d'apatite carbonatée dans un tube laboratoire parcouru par un courant d'azote ou d'oxygène sec et privé totalement de gaz carbonique. A la sortie, le gaz traversait des tubes absorbeurs tarés contenant de l'amiante sodée et du perchlorate de magnésium suivant le procédé indiqué par Charlot (33) (*).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

Poids d'apatite carbonatée	Poids de CO ₂ contenu dans cette apatite	Poids de CO ₂ dégagé
1,5 g	39,6 mg	39,6 mg
1 g	26,4 mg	26,4 mg

On peut conclure, à partir de ces résultats, que la totalité du gaz carbonique contenu dans l'apatite s'est dégagé au cours du chauffage. La réaction réalisée dans des conditions identiques sur la thermobalance conduit à la courbe II, figure 18.

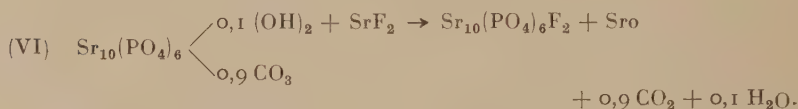
Le solide obtenu après ce traitement est très avide d'eau ; il fixe cette dernière dès la température ordinaire, en reconstituant l'hydroxyapatite strontique.

2^o Action du fluorure de strontium. — Nous avons vu que l'ion F⁻ du fluorure de strontium déplace par chauffage à 600°, les ions OH⁻ de l'hydroxyapatite (28). Nous envisageons ici si cette réaction reste valable pour l'apatite carbonatée correspondante.

Nous avons chauffé un mélange contenant de l'apatite strontique carbonatée avec du fluorure de strontium dans les proportions correspondant à la réaction et nous avons suivi les phénomènes par thermo-

(*) Le perchlorate de magnésium a pour effet de retenir la vapeur d'eau au cours de la fixation du gaz carbonique, suivant l'équation : $2 \text{ NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

pesée en température croissante. Nous avons ainsi constaté que la réaction de substitution des ions CO_3^{--} par les ions F^- se produit à partir de 900° suivant l'équation (VI) :



On obtient finalement la fluorapatite strontique que nous avons caractérisée par ses paramètres cristallographiques (28) (fig. 19, cliché III).

La perte de poids dans cette réaction est en bon accord avec la quantité théorique déduite de l'équation. Nous avons donc retrouvé à l'aide de cette réaction la composition de l'apatite strontique carbonatée, que nous avons déterminée par ailleurs.

CONCLUSION. — Nous avons observé que l'hydroxyapatite strontique réagit comme l'hydroxyapatite calcique, avec le gaz carbonique sec vers 900° .

La réaction consiste en une substitution des ions OH^- de l'hydroxyapatite par des ions CO_3^{--} et nous avons vérifié quantitativement ce phénomène. Mais on constate que la proportion d'ions OH^- ainsi remplacée croît notablement quand on passe de l'hydroxyapatite calcique à l'apatite strontique correspondante (elle passe en effet de 60 à 90 p. 100). Les dimensions de la maille de l'hydroxyapatite initiale jouent donc ici certainement un rôle important : l'hydroxyapatite barytique fixerait probablement une quantité encore plus importante de gaz carbonique, mais nous n'avons pas réalisé cette réaction en raison des difficultés rencontrées pour préparer cette hydroxyapatite (voir chapitre I).

D'autre part, la substitution des ions OH^- par des ions CO_3^{--} , provoque une modification des paramètres de l'apatite strontique ; on observe que la fixation du gaz carbonique provoque une augmentation du paramètre a , de l'hydroxyapatite et une diminution du paramètre c .

Les résultats d'ordre chimique et cristallographique permettent donc de penser que les ions CO_3^{--} des apatites carbonatées peuvent se trouver dans les mêmes sites que les ions halogènes. Cette observation vient s'opposer aux conclusions de Gruner et McConnel (34).

CONCLUSIONS

1° Le phosphate tristrontique hydraté et l'hydroxyapatite strontique peuvent être préparés par des méthodes analogues à celles qui conduisent aux phosphates de calcium correspondants.

Le phosphate tristrontique hydraté est un semi-hydrate de formule $[\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2]_3, 1/2 \text{H}_2\text{O}$, analogue au phosphate tricalcique hydraté ; il présente, comme lui, une structure hexagonale d'apatite, et ses paramètres sont nettement différents de ceux de l'hydroxyapatite strontique.

2° Le phosphate tribarytique hydraté et l'hydroxyapatite barytique ne peuvent pas être obtenus à l'état pur par nos méthodes de préparation. En particulier, la neutralisation de l'acide orthophosphorique par la baryte donne naissance au phosphate tribarytique anhydre, au lieu de l'hydroxyapatite que l'on pouvait attendre.

Les phosphates de baryum se distinguent donc nettement des autres phosphates alcalino-terreux.

3° Les méthodes de préparation des apatites calciques halogénées par réaction dans l'état solide peuvent être transposées à la préparation des apatites strontiques et barytiques correspondantes.

4° L'étude des systèmes binaires d'apatites renfermant le même halogène montre qu'il existe une miscibilité complète entre les apatites calciques et strontiques d'une part, strontiques et barytiques d'autre part.

On observe au contraire une lacune de miscibilité dans les systèmes apatite calcique-apatite barytique. Cette lacune est comprise entre 6 et 61 p. 100 d'atomes de baryum environ, et ces limites varient très peu lorsque l'on modifie la nature des ions halogènes.

Il existe d'autre part une miscibilité complète dans tous les systèmes binaires d'apatites contenant un cation déterminé, et deux ions halogènes différents.

5° Les déformations des mailles d'apatites provoquées par ces substitutions donnent lieu aux observations suivantes :

— Les paramètres a augmentent toujours lorsque l'on remplace un ion par un autre plus volumineux. Cette augmentation est une fonction linéaire des rayons des cations. Les rayons des ions halogènes jouent un rôle beaucoup moins important que ceux des cations, surtout lorsque ces derniers sont volumineux (strontium et baryum).

— Les paramètres c varient de façon plus complexes ; ils augmentent lorsque l'on remplace un cation par un autre plus volumineux, mais il n'existe pas de relation linéaire entre cette augmentation et les rayons

des cations. Ils diminuent au contraire lorsque l'on remplace un ion halogène par un autre plus volumineux, mais cette diminution est limitée ; la limite est fonction de la nature des cations.

Il semble donc que les mailles d'apatite se déforment de telle façon qu'une augmentation du paramètre a , soit compensée, dans la mesure du possible, par une diminution du paramètre c .

D'autre part, les ions halogènes ne paraissent pas participer étroitement à l'édification du réseau ; il peut arriver en effet que le remplacement du fluor par le brome n'entraîne qu'une très faible variation des paramètres de l'apatite. Cette observation rejoint la conclusion de Beevers et MacIntyre suivant laquelle la stabilité des apatites repose essentiellement sur l'assemblage des ions Ca^{++} et PO_4^{--} ; les ions halogènes se placeraient dans les canaux qui traversent le réseau.

6° L'apatite strontique carbonatée peut être préparée par action du gaz carbonique sec sur l'hydroxyapatite strontique ; la réaction consiste en un remplacement de deux ions OH^- par un ion CO_3^{--} . La proportions d'ions OH^- ainsi substitués est nettement supérieure à celle que l'on atteint avec l'apatite calcique (90 p. 100 au lieu de 60 p. 100). L'accroissement de la place disponible dans les sites OH^- (ou halogènes), lorsque l'on passe de l'apatite calcique à l'apatite strontique, semble donc favoriser la réaction.

L'apatite strontique carbonatée se décompose à 900° dans une atmosphère sèche privée de gaz carbonique ; il se forme un composé très avide d'eau qui se transforme rapidement, à l'air dès la température ordinaire, en hydroxyapatite.

(Laboratoire de Chimie Appliquée,
11, rue Pierre-Curie, Paris, 5^e).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. KLEMENT. — *Z. Anorg. Chem.*, 1939, **242**.
- (2) H. BRASSEUR et M. J. DALLEMAGNE. — *Colloque international des réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
- (3) H. BRASSEUR. — *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 1957, **80**, 194.
- (4) L. MERKER et H. WONDRACTHEK. — *Z. Krist.*, 1957, 109-110.
- (5) G. CHAUDRON et R. WALLAEYS. — *Colloque international des réactions dans l'état solide*, Paris, 1948.
- (6) R. WALLAEYS. — *Thèse Paris; Ann. Chem.*, 1952, 7808.
- (7) G. CHAUDRON, R. WALLAEYS et G. MONTEL. — *C. R. du 27^e Congrès de chimie industrielle*, Bruxelles, septembre 1954, **2**, 582.
- (8) L. HENRY. — *Diplôme d'études supérieures*, Paris, 1953.
- (9) R. WALLAEYS. — *C. R. du Colloque de l'Union internationale de chimie pure et appliquée*, Münster, septembre 1954, 183.

- (10) A. GUINIER. — *Ann. Phys.*, 1939, **12**, 1610; *La radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1945.
 R. FAIVRE et G. CHAUDRON. — *XI^e Congrès de chimie pure et appliquée*, Londres, 1947, 212.
 R. FAIVRE. — *Métalurgie et corrosion*, 1947, 258.
- (11) A. CARNOT. — *Ann. Mines*, 1893, **9**, n° 3, 155.
- (12) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1919, **169**, 1161.
- (13) A. A. SANFOURCHE et A. KRAPIVINE. — *C. R.*, 1945, **22 F**, 784.
- (14) DELABRE. — *Thèse Lille*, 1941.
- (15) HENDRIKS, JEFFERSON et MOSLEY. — *Zeitschr. Krist.*, 1931, **81**, 352.
- (16) SCHLEEDE, SCHMIDT et KINDT. — *Z. für Elektrochem.*, 1932, **38**, 633.
- (16 bis) F. GIESECKE et W. RATHJE. — *Ber. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1941, **74**, 349.
- (17) M. J. DALLEMAGNE, H. BRASSEUR et J. MELON. — *Colloque international sur les réactions dans l'état solide*, Paris, 1948, 109.
- (18) G. MONTEL et G. CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **234**, 839.
- (19) A.-N. AKHAVAN NIAKI et R. WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1050.
- (20) A. GUINIER. — *La radiocristallographie*. Dunod, Paris, 1956.
- (21) A.-N. AKHAVAN NIAKI. — *Thèse Université Paris*, juin 1958.
- (21 bis) A.-N. AKHAVAN NIAKI. — *Bull. Soc. Chim.*, 1960, 705.
- (22) L. ANDRES, J. IVAGNE et Y. BERQUIN. — *C. R.*, 1952, **234**, 2285; *Chem. Ind.*, 1955, **73**, 531.
- (23) E. HAYEK et H. NEWESELY. — *Monatsh. Chem.*, 1958, **89**, 88.
- (24) SAINTE-CLAIRE DEVILLE et CARON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1858, **47**, 985.
- (25) DITTE. — *C. R.*, 1884, **99**, 792.
- (26) NACKEN. — *Zentralblatt Miner.*, 1912, 549.
- (27) G. MONTEL et G. CHAUDRON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 318.
- (28) A.-N. AKHAVAN NIAKI et WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1556.
- (29) MENZIES. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 934.
- (30) A.-N. AKHAVAN NIAKI et G. MONTEL. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2486.
- (31) C. A. BEEVERS et D. B. MACINTYRE. — *Miner. Mag.*, 1944-1946, **27**, 254.
- (31) A.-N. AKHAVAN NIAKI, G. MONTEL et R. WALLAEYS. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1999.
- (33) G. CHARLOT et D. BEZIER. — *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, 1949, 365. Masson.
- (34) S. W. GRUNER et D. MACCONNEL. — *Zeitschr. Krist.*, 1937, **97 A**, 208.
- (35) *Strukturbericht*, vol. **2**, 1938-1932; 100.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Application de la spectrographie infrarouge
à l'étude des groupements OH en chimie minérale.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 19 octobre 1959.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

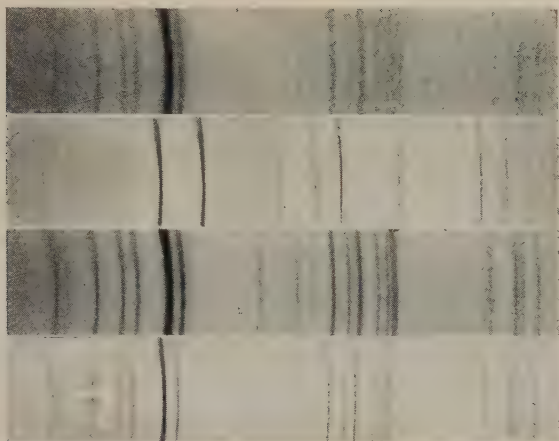


Fig. 1. — Diagramme de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Phosphate tristrontique hydraté précipité.

Cliché II. — Phosphate tristrontique anhydre.

Cliche III. — Hydroxyapatite strontique précipitée.

Cliché IV. — Hydroxyapatite strontique calcinée.

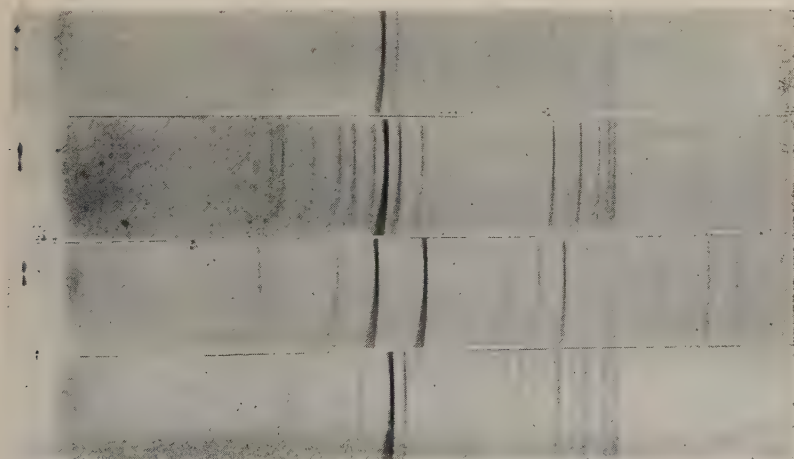


Fig. 4. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

Cliché I. — Apatite barytique précipitée à 0° (pH = 9,5).

Cliché II. — Apatite précédente chauffée à 1 000°.

Cliché III. — Phosphate tribarytique anhydre.

Cliché IV. — Apatite barytique précipitée à 90° (pH = 9,5).

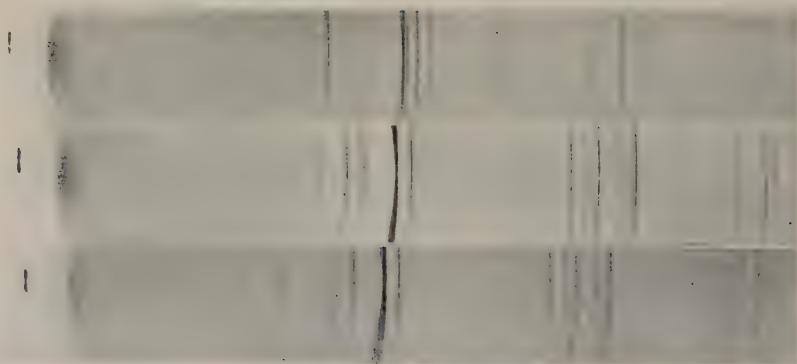


Fig. 5. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite calcique.
Cliché II. — Fluorapatite strontique.
Cliché III. — Fluorapatite barytique.



Fig. 6. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Chlorapatite calcique.
Cliché II. — Chlorapatite strontique.
Cliché III. — Chlorapatite barytique.

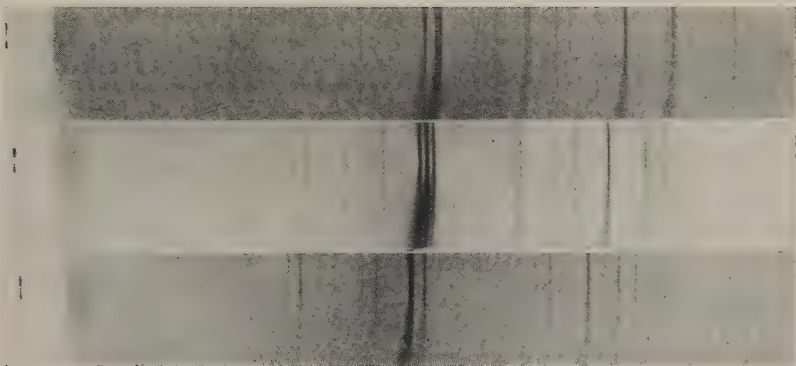


Fig. 7. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Bromapatite calcique.
 Cliché II. — Bromapatite strontique.
 Cliché III. — Bromapatite strontique.

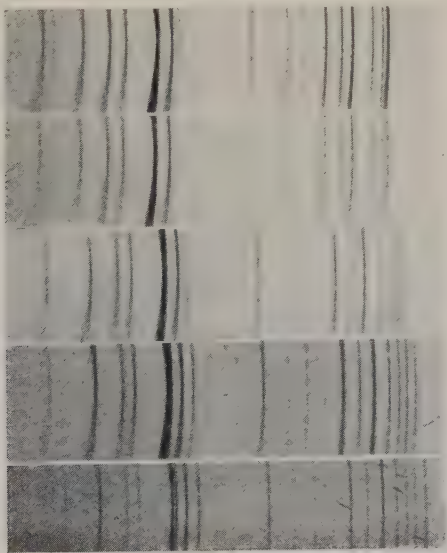


Fig. 8. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite strontique.
 Cliché II. — Fluorapatite calco-strontique (25 p. 100 at. Ca).
 Cliché III. — Fluorapatite calco-strontique (50 p. 100 at. Ca).
 Cliché IV. — Fluorapatite calco-strontique (75 p. 100 at. Ca).
 Cliché V. — Fluorapatite calcique.

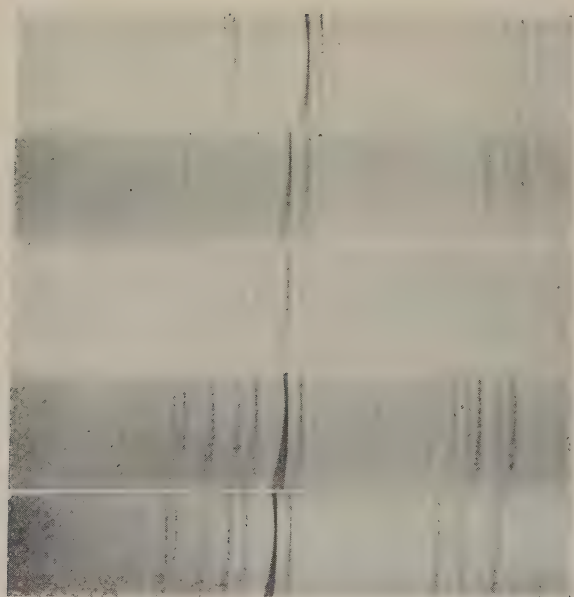


Fig. 10. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite calcique.
 Cliché II. — Fluorapatite calco-barytique (25 p. 100 at. Ba).
 Cliché III. — Fluorapatite calco-barytique (64 p. 100 at. Ba).
 Cliché IV. — Fluorapatite calco-barytique (75 p. 100 at. Ba).
 Cliché V. — Fluorapatite barytique.

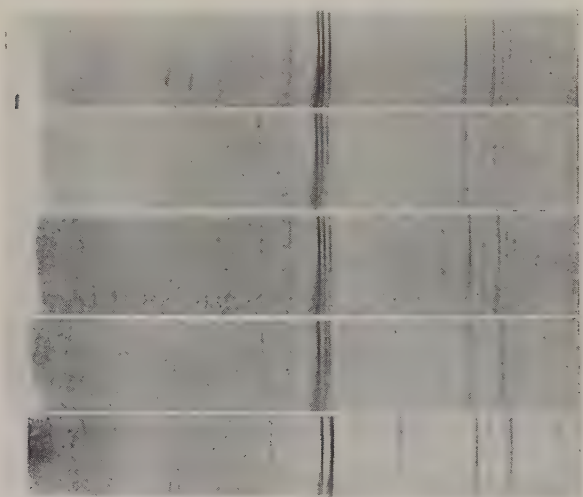


Fig. 12. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Chlorapatite strontique.
 Cliché II. — Chlorapatite calco-strontique (25 p. 100 at. Ca).
 Cliché III. — Chlorapatite calco-strontique (50 p. 100 at. Ca).
 Cliché IV. — Chlorapatite calco-strontique (75 p. 100 at. Ca).
 Cliché V. — Chlorapatite calcique.

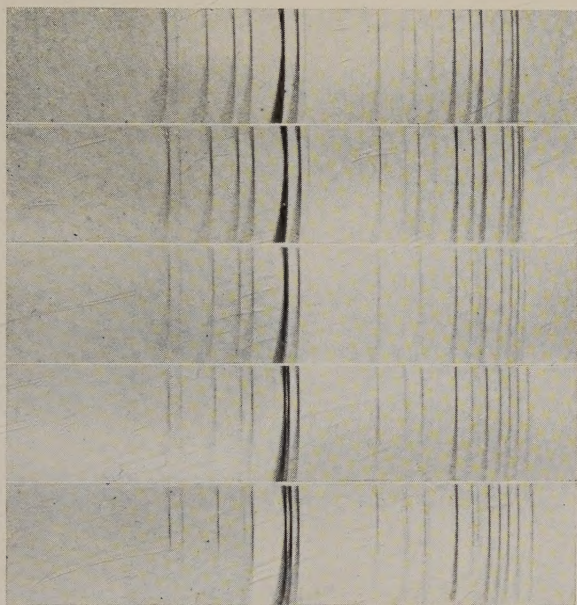


Fig. 13. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Fluorapatite strontique.
- Cliché II. — Fluor-chlorapatite strontique (25 p. 100 Cl).
- Cliché III. — Fluor-chlorapatite strontique (50 p. 100 Cl).
- Cliché IV. — Fluor-chlorapatite strontique (75 p. 100 Cl).
- Cliché V. — Chlorapatite strontique.

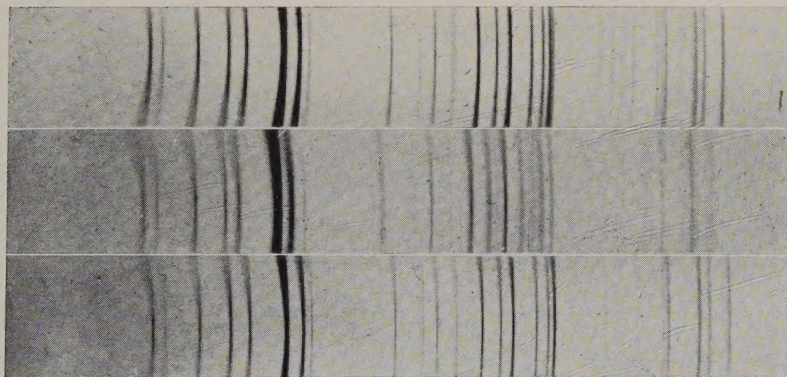


Fig. 19. — Diagrammes de diffraction des rayons X.

- Cliché I. — Hydroxyapatite strontique.
- Cliché II. — Apatite strontique carbonatée.
- Cliché III. — Fluorapatite strontique.

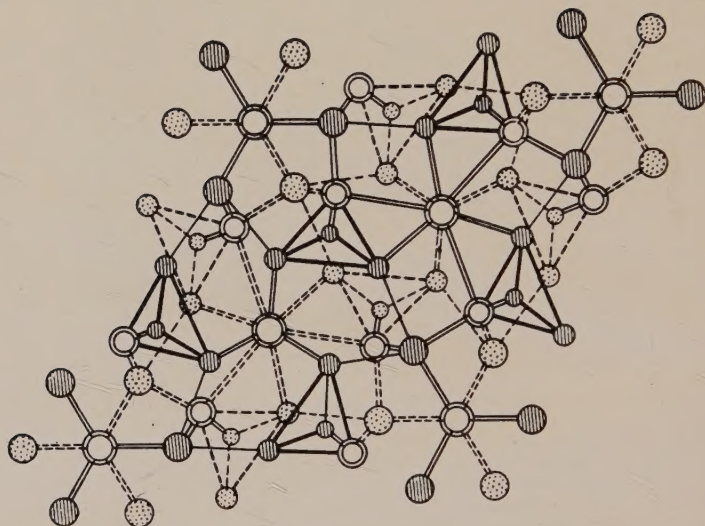


Fig. 16. — Projection de la structure d'apatite sur le plan de base (35).

- | | | |
|--|-----------------------|--|
| ⊙⋅ Ca à $\frac{1}{4}c$ | ● Ca à $\frac{3}{4}c$ | ○ Ca à 0 et $\frac{1}{2}c$ |
| ⊙ P à $\frac{1}{4}c$ | ● P à $\frac{3}{4}c$ | |
| ⊙ Cl à 0 et $\frac{1}{2}$ ou F à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}c$ | | |
| ⊙ O à $\frac{1}{4}c$ | ● O à $\frac{3}{4}c$ | ○ O à $\frac{1}{20}c$, $\frac{9}{20}$. |

